

51

Int. Cl. 2:

B 65 D 65/40

19 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

A 22 C 13/00

DEUTSCHES



PATENTAMT

DE 27 24 252 A 1

11

Offenlegungsschrift **27 24 252**

21

Aktenzeichen:

P 27 24 252.0-27

22

Anmeldetag:

28. 5. 77

43

Offenlegungstag:

30. 11. 78

30

Unionspriorität:

42 43 31

54

Bezeichnung:

Schlauchförmiges Verpackungsmaterial, vorzugsweise zur Verwendung als Wursthülle

71

Anmelder:

Hoechst AG, 6000 Frankfurt

72

Erfinder:

Strutzel, Hans; Hoheisel, Klaus, Dipl.-Chem. Dr.; 6200 Wiesbaden;
Janocha, Siegfried, Dipl.-Chem. Dr., 6202 Wiesbaden

Prüfungsantrag gem. § 28 b PatG ist gestellt

DE 27 24 252 A 1

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

K 2550+H

- / -

23. Mai 1977
WLJ-Dr.Kn-df

Patentansprüche

1. Aus wenigstens zwei Schichten bestehendes schlauch-
förmiges Verpackungsmaterial auf Polyamidbasis, bei dem
5 wenigstens zwei Schichten aus linearen Polyamiden
aufgebaut sind, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens
eine Schicht aus einem linearen Polyamid besteht, das 2
bis 40, bevorzugt 5 bis 20, Gewichtsprozent einer mit dem
Polyamid verträglichen hydrophilen Substanz enthält.
10
2. Verpackungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch
gekennzeichnet, daß die Polyamidschicht als hydrophile
Substanz Polyvinylalkohol enthält.
- 15 3. Verpackungsmaterial nach Anspruch 2, dadurch
gekennzeichnet, daß die Polyamidschicht den Polyvinyl-
alkohol in teilverseifter Form mit weniger als 15%
unverseifter Estergruppen enthält.
- 20 4. Verpackungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis
3, dadurch gekennzeichnet, daß das die hydrophile Substanz
enthaltende Polyamid aus einem Polyamid mit 4 bis 6 C-
Atomen je Kettenbaustein besteht.
- 25 5. Verpackungsmaterial nach Anspruch 4, dadurch
gekennzeichnet, daß das Polyamid Polyamid 6 ist.
- 30 6. Verpackungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis
5, dadurch gekennzeichnet, daß es bei einer rechnerischen
Stärke von 40µm einen Durchlässigkeitswert gegenüber

809848/0461

HOECHST AKTIENGESSELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

K 2550+H

- 2 -

Sauerstoff von ≤ 25 , bevorzugt ≤ 20 , $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{bar}$ aufweist.

7. Verpackungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis
5 6, dadurch gekennzeichnet, daß es bei einer rechnerischen
Stärke von $40\mu\text{m}$ einen Durchlässigkeitswert gegenüber
Wasserdampf von ≤ 25 , bevorzugt ≤ 20 , $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ aufweist.

8. Verpackungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis
10 7, dadurch gekennzeichnet, daß die mit der Polyamidfolie
mit der hydrophilen Substanz verbundene Polyamidfolie aus
einem Polyamid mit 9 bis 12 C-Atomen je Kettenbaustein
besteht.

15 9. Verpackungsmaterial nach Anspruch 8, dadurch
gekennzeichnet, daß das Polyamid aus Polyamid 11 oder
Polyamid 12 besteht.

10. Verpackungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis
20 9, dadurch gekennzeichnet, daß die an die Polyamidfolie
mit der hydrophilen Substanz anliegende Folie aus einem
Polymerblend aus Polyamid und Polyäthylen besteht.

11. Verpackungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis
25 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie aus einem
Polymerblend aus 25 bis 75, bevorzugt 40 bis 60, Ge-
wichtsprozent Polyamid und 75 bis 25, bevorzugt 60 bis 40,
Gewichtsprozent Polyäthylen besteht.

30 12. Verpackungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis

809848/0461

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

K 2550+H

- 3 -

11, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerblend aus Polyamid 6 und Polyäthylen besteht.

13. Verpackungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 5 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerblend aus Polyamid 6 und Polyäthylen niedriger Dichte besteht.

14. Verpackungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens eine zusätzliche Schicht aus einem nicht polyamidhaltigen thermoplastischen Polymeren vorhanden ist.

15. Verpackungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die zusätzliche Schicht die innere Schicht bildet und bevorzugt heißsiegelfähig ist.

16. Verpackungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß es in wenigstens einer Richtung orientiert ist.

17. Verpackungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß es thermofixiert ist.

18. Verwendung des Verpackungsmaterials nach den Ansprüchen 1 bis 17 als Wursthülle.

30

809848/0461

2724252

-4-

H O C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T

KALLE Niederlassung der Hoechst AG
Wiesbaden-Biebrich

K 2550+H

Schlauchförmiges Verpackungsmaterial, vorzugsweise zur
Verwendung als Wursthülle

809848/0461

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

K 2550+H

- 1 -
- 5 -

- Die vorliegende Erfindung betrifft einen aus wenigstens zwei Schichten bestehenden Mehrschichtschlauch auf der Basis von Polyamiden, der gegenüber Mehrschichtschlauchfolien nach dem Stand der Technik verbesserte physikalische Eigenschaften aufweist und der für Verpackungszwecke einsetzbar ist, insbesondere jedoch zur Verwendung als faltenfreie Wursthülle für Koch- und Brühwürste geeignet ist.
- 5
- 10 Aus der US-PS 37 62 986 sind bereits Mehrschichtflachfolien auf der Basis von verschiedenen Polyamiden bekannt, die aus Strukturen nach dem System -A/B/A-, -A/B- oder -B/A/B- bestehen. Hierbei repräsentieren die Schichten A Polyamide mit einem Schmelzpunkt von unter 200°C, z.B.
- 15 Polyamid 11 oder Polyamid 12, während die Schichten B Polyamide repräsentieren, die einen Schmelzpunkt von über 200°C, z.B. Polyamid 6, Polyamid 6,6 oder Polyamid 6,10 aufweisen.
- 20 Diese Verbundfolien haben zwar geringe Durchlässigkeitswerte für Feuchtigkeit, jedoch noch eine relativ hohe Durchlässigkeit z.B. für Sauerstoff. Die Werte (in $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{bar}$) für 40µm-Folien liegen z.B. bei Polyamid 12 bei 300 bis 380 und Polyamid 11 bei 160 bis 200. Für
- 25 viele Anwendungszwecke ist diese Sauerstoffdurchlässigkeit noch zu hoch, um schädigende Einflüsse auf das verpackte Gut durch Oxydation zu vermeiden.
- Schwierigkeiten können sich auch bei den Haftungswerten
- 30 zwischen den einzelnen Schichten ergeben, da die Folien

809848/0461

-6-

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

K 2550+H

-5-

durch Coextrusion hergestellt werden.

Aus der US-PS 30 93 255 ist weiterhin die Herstellung von Mischungen aus Polyamiden, z.B. Polyamid 6 oder Polyamid 6,6 und Polyäthylen bekannt, aus denen z.B. Filme oder im Blasverfahren Flaschen hergestellt werden können. Wenn auch diese Produkte eine geringe Durchlässigkeit für Gase aufweisen, so haben eigene Messungen ergeben, daß die Durchlässigkeit für Sauerstoff noch über $500 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{bar}$ für 40µm dicke Folien liegt. Wie vorstehend angegeben, sind diese hohen Durchlässigkeitswerte für viele Anwendungszwecke nicht tragbar. Über die Herstellung von Verbundfolien ist in dieser Patentschrift keine Angabe zu finden. Es wird lediglich angegeben, daß diese Flaschen mit Polyvinylidenchlorid beschichtet werden können, wodurch die Durchlässigkeit herabgesetzt werden kann. Solche Beschichtungen sind jedoch aus Umweltschutzgründen als kritisch anzusehen, da bei der Vernichtung der Formkörper in Verbrennungsanlagen giftige Dämpfe entstehen.

Die DT-US 25 51 023 beschreibt ein Polymerengemisch, das aus 60 bis 90 Gewichtsteilen Polyamid, 40 bis 90 Gewichtsteilen Polyäthylen und 1,8 bis 8,0 Gewichtsteilen eines plastischen Pfropfcopolymerisats besteht. Es wird hierbei lediglich angegeben, daß aus solchen Gemischen Drahtisolationen oder Formkörper herstellbar sind.

In der Zeitschrift "Kunststoffe", Bd. 65, Heft 3, Seite 139 bis 143 wird weiter über Untersuchungen an Kunst-

809848/0461

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

K 2550+H

- 5 -

stoffmischungen aus Polyamid 6 und Hochdruckpolyäthylen berichtet, ohne daß man hieraus eine Anregung entnehmen kann, solche Mischungen zu Folien oder gar zu Verbundfolien zu verarbeiten.

5

Es sind auch schon zahlreiche Wursthüllen aus thermoplastischen Folien, aus Cellulosehydrat oder aus Kombination der genannten Materialien mit Stützmaterialien, z.B. Papier oder Gewebe, bekannt geworden.

- 10 Gerade aber bei Wursthüllen werden hohe Anforderungen gestellt, die sich insbesondere auf ihre physiologische Eignung, Festigkeit beim Abbinden und Füllen, Formstabilität beim Brühen, Weichheit bei Verarbeitung von Hand, faltenfreies Aussehen der fertigen Wurstwaren sowie
- 15 geringe Kosten beziehen.

- Von den für die Herstellung von Schlauchfolien verwendeten Materialien (Polyäthylen, Polyester, die verschiedenen Polyamide, Polyvinylidenchlorid, Polyvinylacetat) hat
- 20 keines alle der geforderten Eigenschaften, ohne nicht gleichzeitig gewisse Nachteile aufzuweisen. So ist Polyäthylen beispielsweise zwar physiologisch sehr gut geeignet, weich in der Handhabung und extrem billig, es weist jedoch den Nachteil einer geringen Festigkeit und
- 25 Formstabilität auf.

- Ein Mangel, den Schlauchfolien aus vielen synthetischen Materialien aufweisen, ist ihre Neigung zur Faltenbildung beim Abkühlen der darin verpackten Fleisch- bzw. Wurst-
- 30 ware. Das gilt vor allem dann, wenn die Schlauchfolien als

809848/0461

HOECHST AKTIENGESSELLSCHAFT
KALLE: Niederlassung der Hoechst AG

K 2550+H

- 7 -

Wursthüllen verwendet werden für Waren, die beispielsweise einer Sterilisierungsbehandlung durch nachträgliches Erhitzen unterworfen werden. Bekanntlich müssen Brüh- oder Kochwürste nach dem Füllen im Brühkessel oder Kochschrank
5 erhitzt werden. Dabei nimmt das Volumen des Wurstgutes zu. Während der Dauer der Wärmezufuhr hat das Hüllenmaterial eine Temperatur von 75 bis 80°C oder mehr. Die Wursthülle macht die Ausdehnung des Wurstgutes mit. Beim Abkühlen der Würste, das von außen nach innen erfolgt, verringert sich
10 das Volumen des Wurstgutes wieder, die Wursthülle schrumpft jedoch nur teilweise in den alten Zustand vor dem Erhitzen zurück. Hierdurch werden Längsfalten gebildet, welche den Wert der Ware vom äußeren Bild herabsetzen, da der Verbraucher faltig mit alt gleich
15 setzt. Der Grund für die Bildung der Längsfalten ist darin zu sehen, daß bei der Brühtemperatur die Festigkeit der Wursthülle und damit ihr Widerstand gegen Formänderung nur einen Bruchteil dieser Festigkeit bei 20°C beträgt. Zudem erfolgt das Abkühlen der Würste nach der Wärmebehandlung
20 schockartig, z.B. durch kaltes Wasser.

Zur Verringerung der Nachteile der zum Stand der Technik gehörenden Wursthüllen werden in der DT-OS 23 58 560 Verbundschläuche vorgeschlagen, bei denen die Innenschichten
25 aus Materialien bestehen, die gegen verdünnte Säuren beständig sind und praktisch keine Wasseraufnahmefähigkeit besitzen. Als bevorzugte Materialien werden längerkettige Polyamide, z.B. Polyamid 11 oder 12, genannt. Die äußeren Schichten sollen aus einem Polyamid, z.B. Polyamid 6 oder
30 Polyamid 6,6 oder Polyvinylacetat, mit vergleichsweise

809848/0461

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE: Niederlassung der Hoechst AG

K 2550+H

- 8 -

hoher Wasseraufnahmefähigkeit bestehen.

Die vergleichsweise hohe Wasseraufnahmefähigkeit der Außenschichten wird dadurch erreicht, daß man diese Schichten einer Säurebehandlung unterwirft. Hierbei werden
5 sowohl anorganische als auch organische Säuren in verdünnter Form eingesetzt, wobei die Verwendung von Salzsäure bevorzugt ist.

Wenn auch durch diese Schläuche eine gewisse Verbesserung
10 hinsichtlich der Faltenfreiheit der Würste gegenüber Wursthüllen nach dem Stand der Technik erzielt werden kann, so ist ein Nachteil in der Säurebehandlung zu sehen, die die Materialien verändern können und wobei nicht ausgeschlossen werden kann, daß trotz der angegebenen
15 Waschvorgänge Säurereste in den Schläuchen verbleiben, was physiologisch als bedenklich angesehen werden muß.

Außerdem sind bei diesen Schläuchen die Werte für die Gas- und Wasserdampfdurchlässigkeit, insbesondere für Sauerstoff und Wasserdampf und auch hinsichtlich der zu
20 erzielenden, vom Kunden gewünschten, Faltenfreiheit der Würste noch nicht optimal.

Es stellte sich somit die Aufgabe ein schlauchförmiges
25 Verpackungsmaterial zu schaffen, das verbesserte Barriereeigenschaften gegenüber insbesondere Sauerstoff und Wasserdampf aufweist und bei der vorzugsweisen Verwendung als Wursthülle an dem Wurstgut nach dem Brühvorgang faltenfrei anliegt.

30

809848/0461

16

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

K 2550+H

- 8 -

Gelöst wird die vorstehend genannte Aufgabe durch ein aus wenigstens zwei Schichten bestehendem schlauchförmigem Verpackungsmaterial, bei dem wenigstens zwei Schichten aus linearen Polyamiden aufgebaut sind, dessen kennzeichnendes Merkmal darin besteht, daß wenigstens eine aus einem linearen Polyamid besteht, das 2 bis 40, bevorzugt 5 bis 20, Gewichtsprozent einer mit dem Polyamid verträglichen hydrophilen Substanz enthält.

- 10 Als mit dem Polyamid verträgliche Substanzen können eine ganze Reihe eingesetzt werden, jedoch hat sich Polyvinylalkohol als besonders geeignet erwiesen. Insbesondere Polyvinylalkohol in teilverseifter Form mit weniger als 15% unverseifter Estergruppen haben sich in der Praxis besonders bewährt.

- 15 Wenn auch als Polyamide, die die hydrophile Substanz enthalten, alle gängigen Typen eingesetzt werden können, so sind doch solche im Rahmen der Erfindung bevorzugt, die 4 bis 6 C-Atome je Kettenbaustein enthalten. Hierbei ist das Polyamid 6 besonders bevorzugt.

- Die Mehrschichtschlauchfolien besitzen vorzugsweise bei einer rechnerischen Stärke von 40µm einen Durchlässigkeitswert von < 25 , insbesondere < 20 , $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{bar}$ gegenüber Sauerstoff und Wasserdampf.

- Die Polyamidschicht, die mit der die hydrophile Substanz enthaltenden Polyamidschicht verbunden ist, besteht vorzugsweise aus Polyamiden mit 9 bis 12 C-Atomen je Kettenbaustein. Hierbei sind Polyamid 11 oder Polyamid 12

809848/0461

HOECHST AKTIENGESSELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

K 2550+H

- 10 -

besonders brauchbar.

Da die letztgenannten Polyamide jedoch relativ teuer sind, ist im Rahmen der Erfindung vorzugsweise vorgesehen, diese Polyamide durch Polymerblends aus Polyamiden und Poly-
5 äthylen zu ersetzen. Als Polymerblends sind besonders solche geeignet, die aus 25 bis 75, bevorzugt 40 bis 60, Gewichtsprozent Polyamid und 75 bis 25, bevorzugt 60 bis 40, Gewichtsprozent Polyäthylen bestehen.

Besonders gute Ergebnisse hinsichtlich der angestrebten
10 Eigenschaften werden erzielt, wenn man Polymerblends aus Polyamid 6 und vorzugsweise Polyäthylen niedriger Dichte (Hochdruckpolyäthylen) einsetzt.

Um besondere physikalische Eigenschaften, z.B. hinsichtlich Reißfestigkeit und/oder Bedruckbarkeit und/oder
15 Siegelfähigkeit, zu erzielen, ist im Rahmen der Erfindung auch vorgesehen, zusätzliche Schichten aufzubringen, wobei diese vorzugsweise aus Polyestern, Polypropylen oder Siegelschichten, z.B. auf der Basis von Polyäthylen, bestehen.

20 Die Folien werden bevorzugt in nicht orientierter Form eingesetzt, sie können jedoch auch wenigstens in einer Richtung orientiert sein, um bestimmte physikalische Eigenschaften, z.B. hinsichtlich erhöhter Reißfestigkeit, zu erzielen, wobei man sich der bekannten Streck-
25 verfahren bedient.

Um eine thermostabile Folie zu erhalten, können die Folien auch thermofixiert werden, was ebenfalls nach bekannten Maßnahmen durchgeführt wird.

30 Die erfindungsgemäßen Mehrschichtschlauchfolien eignen

809848/0461

12

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

K 2550+H

- 14 -

sich insbesondere als Wursthülle, wo es auf eine geringe Durchlässigkeit für Sauerstoff und Wasserdampf ankommt und zusätzlich eine faltenfreie Anlage an das Wurstgut erwünscht ist.

- 5 Die Folien können nach den bekannten Techniken, z.B. durch Schmelzbeschichtung u.a. Verfahren, hergestellt werden, jedoch wird die Coextrusion bevorzugt.

- 10 Die Erfindung wird nunmehr anhand ausgewählter Beispiele nochmals näher erläutert, ohne daß jedoch eine Einschränkung auf die Ausführungsformen bestehen soll.

Beispiel 1

- 15 Durch Coextrusion aus einer Ringschlitzdüse wurde eine Zweischichtschlauchfolie hergestellt. Die 40µm starke Innenschicht bestand aus einem Polymerblend aus 50 Gewichtsprozent Polyäthylen einer Dichte von 0,922 und 50 Gewichtsprozent Polyamid 6 mit einer Viskosität von 255 ml/g und einem Schmelzbereich von 217 bis 221°C. Die 20 30µm starke Außenschicht bestand aus einem Polymerblend aus 85 Gewichtsprozent des oben angegebenen Polyamids 6 und 15 Gewichtsprozent eines Polyvinylalkohols mit einer Viskosität von $1,8 \cdot 10^{-2}$ Pa · s und einem Hydrolysegrad von 88 Molprozent.

25

Beispiel 2

Durch Coextrusion wurde eine Zweischichtschlauchfolie mit den Polymerblends des Beispiels 1 hergestellt, nur waren die Schichten beide 25µm stark.

30

809848/0461

13

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

K 2550+H

- 12 -

Beispiel 3

Durch Coextrusion wurde eine Zweischichtschlauchfolie hergestellt. Die 35µm starke Innenschicht bestand aus einem Polymerblend aus 60 Gewichtsprozent Polyäthylen
5 einer Dichte von 0,918 und 40 Gewichtsprozent Polyamid 6 mit einer Viskosität von 320 ml/g und einem Schmelzbereich von 217 bis 221°C. Die 35µm starke Außenschicht bestand aus dem Polymerblend des Beispiels 1 für die Außenschicht.

10 Beispiel 4

Durch Coextrusion wurde eine Zweischichtschlauchfolie hergestellt. Die 25µm starke Innenschicht bestand aus einem Polyamid 12 mit einer Viskosität von 250 ml/g und einem Schmelzbereich von 176 bis 180°C. Die 25µm starke
15 Außenschicht bestand aus dem Polymerblend des Beispiels 1 für die Außenschicht.

Beispiel 5

Es wurde eine 40µm starke Schlauchfolie hergestellt, die
20 aus einem Polymerblend aus 70 Gewichtsprozent des in Beispiel 1 genannten Polyäthylens und 30 Gewichtsprozent des in Beispiel 1 genannten Polyamids 6 bestand. Diese Schlauchfolie wurde, nachdem sie die Ringschlitzdüse verlassen hatte, mittels einer zweiten konzentrisch
25 angeordneten Ringschlitzdüse mit dem in Beispiel 1 für die Außenschicht genannten Polymerblend schmelzbeschichtet. Die Schichtstärke betrug 40µm.

Beispiel 6

30 Durch Coextrusion wurde eine Zweischichtschlauchfolie

809848/0461

74

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

K 2550+H

- 18 -

hergestellt. Die 40µm starke Innenschicht bestand aus einem Polymerblend aus 40 Gewichtsprozent des in Beispiel 1 genannten Polyäthylens und 60 Gewichtsprozent eines Polyamids 6 mit einer Viskosität von 250 ml/g und einem Schmelzbereich von 217 bis 221°C. Die 40µm starke Außenschicht bestand aus dem Polymerblend des Beispiels 1 für die Außenschicht.

Beispiel 7

10 Durch Coextrusion wurde eine Zweischichtschlauchfolie hergestellt. Die 40µm starke Außenschicht bestand aus einem Polymerblend aus 50 Gewichtsprozent eines Polypropylens mit einer Dichte von 0,9 und 50 Gewichtsprozent eines Polyamids 6 mit einer Viskosität von 320 ml/g und
15 einem Schmelzbereich von 217 bis 221°C. Die 40µm starke Außenschicht bestand aus dem Polymerblend des Beispiels 1 für die Außenschicht.

Beispiel 8

20 Durch Coextrusion wurde eine Zweischichtschlauchfolie hergestellt. Die 35µm starke Innenschicht bestand aus einem Polymerblend aus 42 Gewichtsprozent des in Beispiel 1 genannten Polyäthylens und 58 Gewichtsprozent eines Copolyamids 6/6,6 mit einer Viskosität von 240 ml/g und
25 einem Schmelzbereich von 214 bis 217°C. Die 40µm starke Außenschicht bestand aus dem Polymerblend des Beispiels 1 für die Außenschicht.

Beispiel 9

30 Durch Coextrusion wurde eine Zweischichtschlauchfolie

809848/0461

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

K 2550+H

- 14 -

- hergestellt. Die 30µm starke Innenschicht bestand aus einem Polymerblend aus gleichen Gewichtsprozenten des in Beispiel 1 genannten Polyäthylens und Polyamids sowie eines Polyamids 12 mit einer Viskosität von 250 ml/g und
- 5 einem Schmelzbereich von 176 bis 180°C. Die 30µm starke Außenschicht bestand aus dem Polymerblend des Beispiels 1 für die Außenschicht..

Beispiel 10

- 10 Durch Coextrusion wurde eine Zweischichtschlauchfolie hergestellt. Die 40µm starke Innenschicht bestand aus einem Polymerblend aus 40 Gewichtsprozent des in Beispiel 1 genannten Polyäthylens und aus 60 Gewichtsprozent des in Beispiel 1 genannten Polyamids 6. Die 40µm starke
- 15 Außenschicht bestand aus einem Polymerblend aus 90 Gewichtsprozent des in Beispiel 1 genannten Polyamids 6 und 10 Gewichtsprozent des in Beispiel 1 genannten Polyvinylalkohols.

20 Beispiel 11

- Durch Coextrusion wurde eine Zweischichtschlauchfolie hergestellt. Die 40µm starke Innenschicht bestand aus dem Polymerblend des Beispiels 10. Die 40µm starke Außenschicht bestand aus 90 Gewichtsprozent des in Beispiel 1
- 25 genannten Polyamids 6 und 10 Gewichtsprozent eines Polyvinylalkohols mit einer Viskosität von $2 \cdot 10^{-2}$ Pa · s und einem Hydrolysegrad von 98 Molprozent.

Beispiel 12

- 30 Durch Coextrusion wurde eine Zweischichtschlauchfolie

809848/0461

A6

HOECHST AKTIENGESSELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

K 2550+H

- 15 -

hergestellt. Die 35µm starke Innenschicht bestand aus dem Polymerblend von Beispiel 10. Die 35µm starke Außenschicht bestand aus einem Polymerblend aus 96 Gewichtsprozent des in Beispiel 1 genannten Polyamids 6 und 4 Gewichtsprozent des in Beispiel 1 genannten Polyvinylalkohols.

Beispiel 13

Durch Coextrusion wurde eine Zweischichtschlauchfolie hergestellt. Die 40µm starke Innenschicht bestand aus dem in Beispiel 10 genannten Polymerblend. Die 40µm starke Außenschicht bestand aus einem Polymerblend aus 99 Gewichtsprozent des in Beispiel 1 genannten Polyamids 6 und 1 Gewichtsprozent des in Beispiel 1 genannten Polyvinylalkohols.

Beispiel 14

Durch Coextrusion wurde eine Zweischichtschlauchfolie hergestellt. Die 15µm starke Innenschicht bestand aus dem in Beispiel 1 genannten Polyäthylen, die Außenschicht aus dem Polymerblend des Beispiels 10, das für die Innenschicht verwendet wurde. Nachdem die coextrudierte Schlauchfolie die Düse verlassen hatte, wurde mittels einer konzentrisch angeordneten Düse eine dritte Schicht aufgebracht, die aus dem Polymerblend des Beispiels 1 für die Außenschicht bestand. Die aus Polyäthylen bestehende Innenschicht des Dreischichtschlauches bewirkte eine äußerst gute Heißsiegelfähigkeit.

Die Viskositätsmessungen für die in den Beispielen aufgeführten Produkte wurden für Polyamid 12 nach

809848/0461

-17-

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

K 2550+H

- 18 -

DIN 53729, für Polyamid 6, für Polyamid 6/6,6 nach
DIN 53727 und für den Polyvinylalkohol als 4 prozentige
Lösung in Wasser nach DIN 53015 durchgeführt.

- 5 Die Polymerblends werden mit entsprechenden an sich
bekannten Plastifizierungsvorrichtungen, wie Scheiben-
verdichtern oder bevorzugt Ein- oder Mehrschneckenex-
trudern hergestellt.
- 10 Die Werte für die Haftung sowie für die Permeation für
Sauerstoff und Wasserdampf sind in der folgenden Tabelle
aufgeführt, woraus die guten Barriereigenschaften
gegenüber den Folien nach dem Stand der Technik erkennbar
sind.
- 15 Die nach den Beispielen 1 bis 13 hergestellten Schlauch-
folien wurden zur Brühwürstherstellung eingesetzt. Das
gute Anliegen der Wursthüllen, d.h. ihr Aussehen nach der
Abkühlung, ist in der Tabelle mitaufgeführt.
- 20
- 25
- 30

809848/0461

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

K 2550+H

- 1 -

Beispiel	Haftung	TABELLE			Aussehen der Würste nach Abkühlung
		Permeation umgerechnet auf Ge- samtdicke von 40µm	$\frac{H_2O}{(g/m^2 \cdot d)}$		
			$\frac{O_2}{(cm^3/m^2 \cdot bar \cdot d)}$		
1	2,8	3	15	+++	
2	2,8	5	18	+++	
3	2,0	4	15	+++	
4	1,0	12	18	+	
5	1,0	3	12	++	
6	3,0	6	12	+++	
7	2,0	3	12	+++	
8	2,5	3	12	+++	
9	2,0	10	15	++	
10	2,5	5	11	+++	
11	1,5	5	16	+	
12	2,8	5	11	+++	
13	2,8	5	16	+	
14	1,0	1	12		

+ prall ++ gut prall +++ sehr gut prall

Die Berechnung auf die Gesamtfoliendicke (rechnerische Stärke) wurde deshalb vorgenommen, um absolut vergleichbare Werte zu erhalten.

Die Werte für die Haftung wurden nach dem sogenannten T-Peel Verfahren bestimmt.

809848/0461

-19-

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
K A L L E N i e d e r l a s s u n g d e r H o e c h s t A G

K 2550+H

- 18 -

Das erfindungsgemäße schlauchförmige Verpackungsmaterial ist anhand der folgenden Figuren 1 bis 3 schematisch dargestellt, ohne daß eine Einschränkung hierauf bestehen soll.

5

Figur 1 zeigt in Draufsicht im Schnitt eine Zweischichtschlauchfolie mit den Schichten a und b, wobei Schicht a die Polyamidschicht mit der hydrophilen Substanz ist.

10

Figur 2 zeigt in Draufsicht im Schnitt eine Dreischichtfolie mit den Schichten a, b und c, wobei die Schicht a die Polyamidschicht mit der hydrophilen Substanz ist. Schicht c ist vorzugsweise eine Heißsiegelschicht.

15

Figur 3 zeigt in Seitenansicht eine unter Verwendung der erfindungsgemäßen Schlauchfolien gefertigte Wurst W im befüllten und abgebundenen Zustand.

20

25

30

809848/0461

-20-
Leerseite

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
K 2550+H

-21-

Nummer:
Int. Cl. 2:
Anmeldetag:
Offenlegungstag:

27 24 252
B 65 D 65/40
28. Mai 1977
30. November 1978

2724252

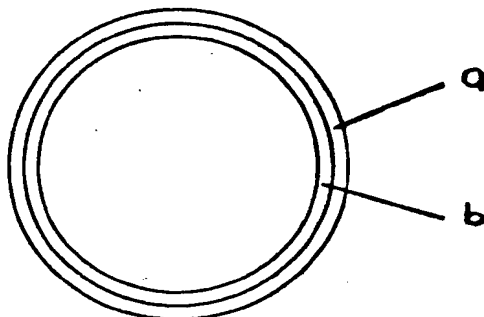


FIG. 1

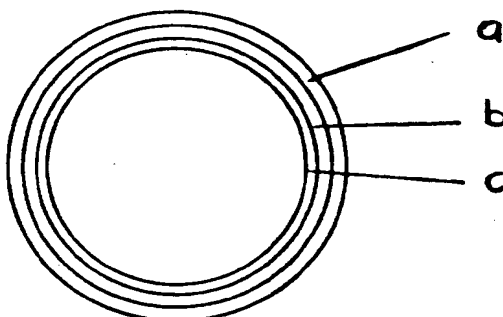


FIG. 2

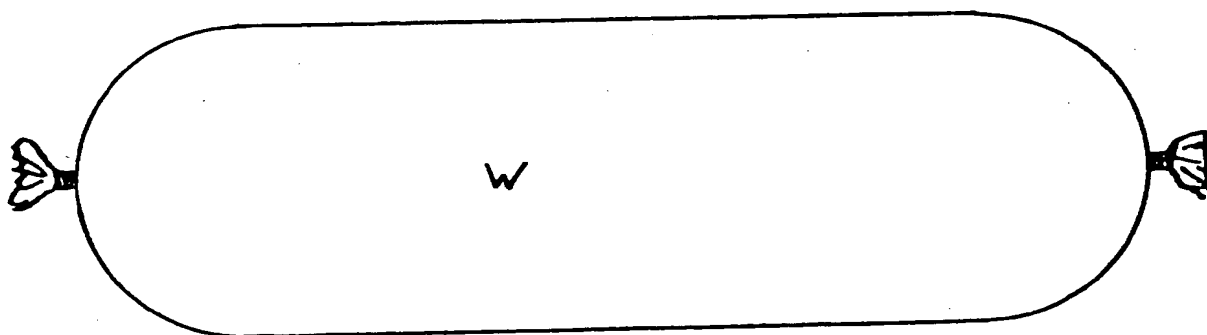


FIG. 3

809848/0461

Quite a number of substances may be used as substances compatible with polyamide, but polyvinyl alcohol turned out to be especially suitable. In particular, polyvinyl alcohols in a partially saponated form with less than 15% unsaponated ether groups have especially recommended themselves in practice.

Although any widespread types may be used as polyamides comprising a hydrophilic substance, preferable within the framework of the invention are such polyamides which contain 4 – 6 C-atoms for each packet of chains. Wherein polyamide 6 is especially preferable.

Since, however, the last aforesaid polyamides are relatively expensive, the replacement of these polyamides with polymeric mixtures of polyamides and polyethylene is most preferable within the frame of the invention. Mixtures consisting of 25 – 75, preferably 40 – 60 wt.% of polyamide and 75 – 25, preferably 60 – 40 wt.% of polyethylene are especially suitable as the polymeric mixtures.

Especially good results in respect to the desired properties are achieved in the case where polymeric mixtures of polyamide 6 and mainly low-density polyethylene (high-pressure polyethylene) are used.

In order to attain specific physical properties, for example, in respect to breaking strength and/or suitability for printing and/or heat sealing, the application of additional layers is also provided within the frame of the invention, wherein they consist mainly of polyesters, polypropylene or heat-sealing layers, for example on a polyethylene base.

The films are preferably used in unoriented form, however they may also be oriented, at least in one direction in order to achieve certain physical properties, for example, in respect to breaking strength, wherein known stretching methods are used.

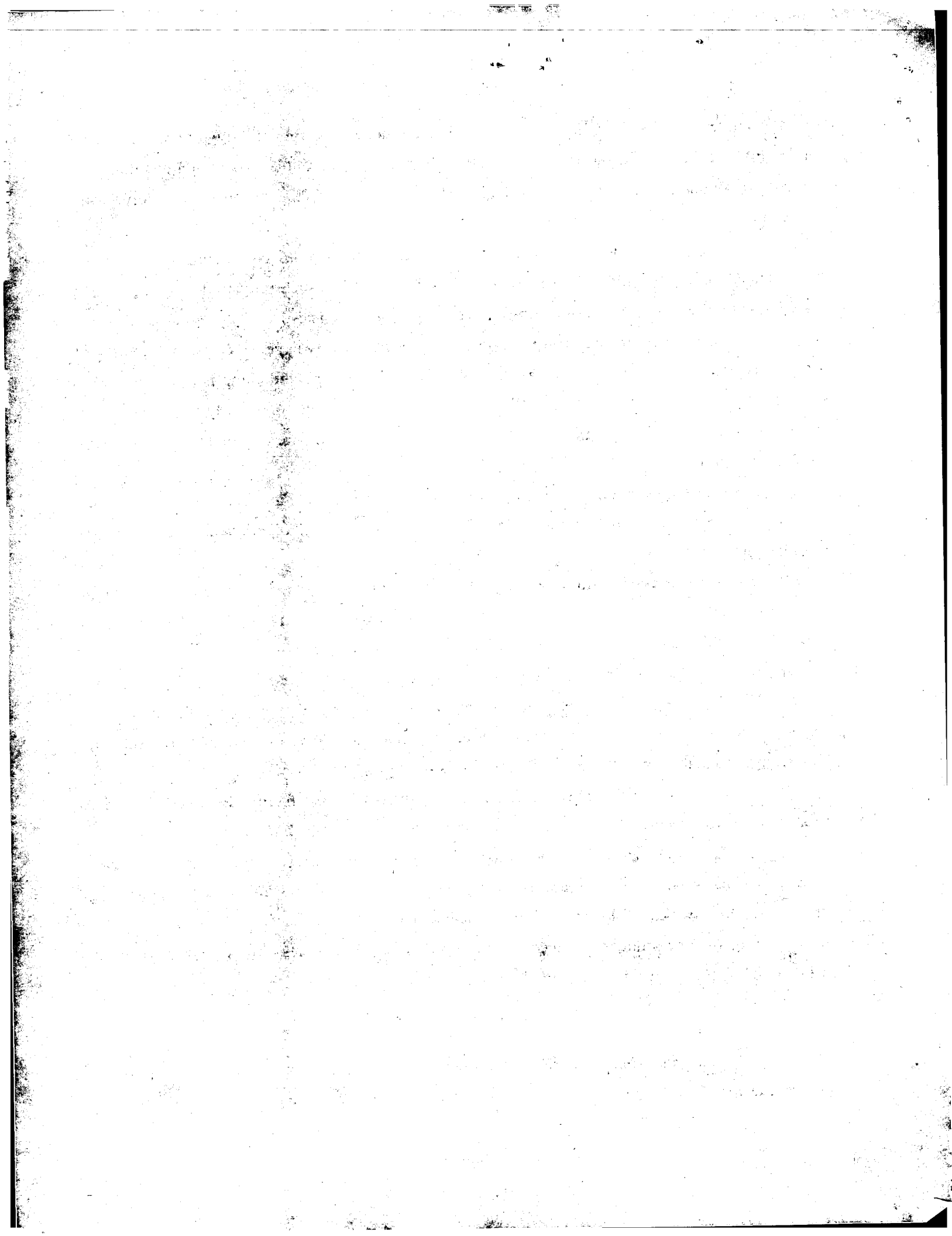
In order to obtain thermostable films, they may also be heat fixed, which is also carried out with known methods.

Multilayer tubular films, in accordance with the invention, are suitable in particular as sausage casing, where low permeability for oxygen and water vapor is important and adjoining the sausage meat without folds is additionally desirable.

Films may be produced in accordance with known technologies, for example application from a melt, but coextrusion is preferable.

SET OF CLAIMS

1. Tubular packaging material based on polyamide and comprising at least two layers, wherein at least two layers are made from linear polyamides, characterized in that at least one



layer consists of linear polyamide comprising 2 – 40, preferably 5 – 20 wt.% of a hydrophilic substance compatible with polyamide.

2. The material according to claim 1, characterized in that the polyamide layer comprises polyvinyl alcohol as the hydrophilic substance.

3. The material according to claim 2, characterized in that the polyamide layer comprises polyvinyl alcohol in a partially saponated form with less than 15% unsaponated ester groups.

4. The material according to one of claims 1 – 3, characterized in that the polyamide comprising the hydrophilic substance consists of polyamide with 4 – 6 C-atoms on each packet of chains.

5. The material according to claim 4, characterized in that the polyamide is polyamide 6.

6. The material according to one of claims 1 – 5, characterized in that at a calculated thickness of 40 μm it has an oxygen permeability value $< 20 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{bar}$.

7. The material according to one of claims 1 – 6, characterized in that at a calculated thickness of 40 μm it has a water vapor permeability < 25 , preferably $< 20 \text{ g}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$.

8. The material according to one of claims 1 – 7, characterized in that the polyamide film connected to the polyamide film with the hydrophilic substance consists of polyamide with 9 – 12 C-atoms on each packet of chains.

9. The material according to claim 8, characterized in that the polyamide consists of polyamide 11 or polyamide 12.

10. The material according to one of claims 1 – 9, characterized in that the film lying adjacent the polyamide film with the hydrophilic substance consists of a polymeric mixture of polyamide and polyethylene.

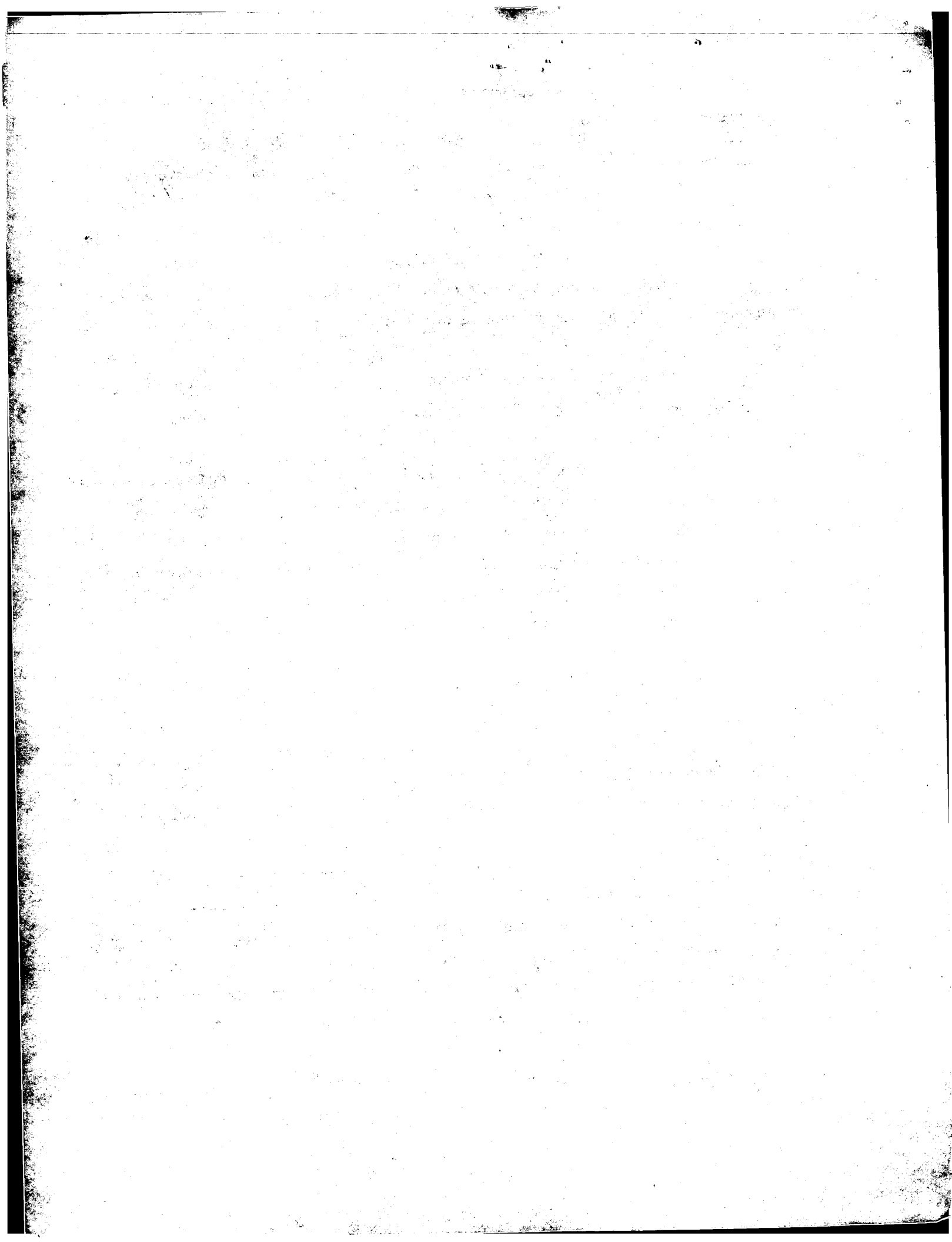
11. The material according to one of claims 1 – 10, characterized in that the film consists of a polymeric mixture of 25 – 75, preferably 40 – 60 wt.% of polyamide and 75 – 25, preferably 60 – 40 wt.% of polyethylene.

12. The material according to one of claims 1 – 11, characterized in that the polymeric mixture consists of polyamide 6 and polyethylene.

13. The material according to one of claims 1 – 12, characterized in that the polymeric mixture consists of polyamide 6 and low-density polyethylene.

14. The material according to one of claims 1 – 13, characterized in that there is at least one additional layer of a thermoplastic polymer that does not comprise polyamide.

15. The material according to one of claims 1 – 14, characterized in that the additional layer forms an inner layer and is preferably suitable for welding.



16. The material according to one of claims 1 – 15, characterized in that it is oriented in at least one direction.

17. The material according to one of claims 1 – 16, characterized in that it is heat-fixed.

18. Use of a packaging material according to claims 1 – 17 as a sausage casing.



10

11

12

13

14

15

16

17

18

19

20

21

22

23

24

25

26

27

28

29

30

31

32

33

34

35

36

37